

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-235051

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

---

(51)Int.Cl.

G22C 38/00

H01F 1/053

H01F 1/08

---

(21)Application number : 05-022276

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing :

10.02.1993

(72)Inventor : SAKURADA SHINYA

HIRAI TAKATOMO

TSUDAI AKIHIKO

---

## (54) MAGNETIC MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To develop a deformability magnetic material excellent in magnetic properties and temp. stability by adding a magnetic material essentially consisting of Fe or Co and contg. specified elements and rare earth elements with one kind among H, N, C and P.

**CONSTITUTION:** This magnetic material having excellent coercive force and residual magnetic flux density and high in temp. stability is a one having a compsn. expressed by the compositional formula of  $(R_1xR_1-x)_uA_yM_2T_{100-u-y-z}$  ( $R_1$  denotes one or more kinds among Pr, Nd and Sm,  $R_2$  denotes one or more kinds of elements selected from rare earth elements other than Pr, Nd and Sm and Y, Zr and Hf, A denotes one or more kinds among H, N, C and P, M denotes one or more kinds among Ti, V, Cr, Mn, Mo, W, Al, Si and Ga, T denotes one or more kinds of Fe and Co and, by atomic %,  $0.24 \leq x \leq 0.95$ ,  $4 \leq u \leq 20$ ,  $0.56 \leq y \leq 20$  and  $2 \leq z \leq 20$ ), in which the main phase of the structure is constituted of a crystalline structure of the  $ThMn_{12}$  type tetragonal crystals or  $TbCu_7$  type hexagonal crystals and in which the shape of the unit cells is formed of an ultra-fine granular one of  $\leq 0.27, 0 \text{ nm}^3$  volume.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-235051

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3 D			
H 0 1 F 1/053				
1/08	B			
			H 0 1 F 1/ 04	A
			審査請求	未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-22276

(22)出願日 平成5年(1993)2月10日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 松田 新哉

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 平井 隆大

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 津田井 昭彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 磁性材料

(57)【要約】

【目的】 主相の磁気特性を向上させ、さらに主相の温度安定性が向上された磁性材料を提供しようとするものである。

【構成】 組成式  $(R_1)_x(R_2)_{1-x}A_vM_zT_{100-u-v-z}$  ( $R_1$ はPr、NdおよびSmの群から選ばれる1種以上の元素、 $R_2$ は希土類元素(Pr、Nd、Smを除く)、Y、ZrおよびHfの群から選ばれる1種以上の元素、AはN、CおよびPの群から選ばれる1種以上の元素、MはTi、V、Cr、Mn、Mo、W、Al、SiおよびGaの群から選ばれる1種以上の元素、TはFeおよびCoから選ばれる1種以上の元素、 $x$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $z$ は原子%でそれぞれ $0.2 \leq x \leq 0.9$ 、 $5 \leq u \leq 20$ 、 $0.5 \leq v \leq 20$ 、 $2 \leq z \leq 20$ を示す)にて表され、主相が $ThMn_{12}$ 型正方晶の結晶構造を有し、かつ主相の単位胞の体積が $0.350 \text{ nm}^3$ 以下であることを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式  $(R_1)_x(R_2)_{1-x}$ 、 $A_vM_zT_{100-u-v-z}$  ( $R_1$ はPr、NdおよびSmの群から選ばれる1種以上の元素、 $R_2$ は希土類元素(Pr、Nd、Smを除く)、Y、ZrおよびHfの群から選ばれる1種以上の元素、AはH、N、CおよびPの群から選ばれる1種以上の元素、MはTi、V、Cr、Mn、Mo、W、Al、SiおよびGaの群から選ばれる1種以上の元素、TはFeおよびCoから選ばれる1種以上の元素、 $x$ 、 $u$ 、 $y$ 、 $z$ は原子%でそれぞれ  $0.2 \leq x \leq 0.95$ 、 $4 \leq u \leq 20$ 、 $0.5 \leq y \leq 20$ 、 $2 \leq z \leq 20$ を示す)にて表され、主相がThMn<sub>12</sub>型正方晶の結晶構造を有し、かつ主相の単位胞の体積が  $0.350 \text{ nm}^3$  以下であることを特徴とする磁性材料。

【請求項2】 組成式  $(R_1)_x(R_2)_{1-x}$ 、 $A_vM_zT_{100-u-v-z}$  ( $R_1$ はPr、NdおよびSmの群から選ばれる1種以上の元素、 $R_2$ は希土類元素(Pr、Nd、Smを除く)、Y、ZrおよびHfの群から選ばれる1種以上の元素、AはH、N、CおよびPの群から選ばれる1種以上の元素、MはTi、V、Cr、Mn、Mo、W、Al、SiおよびGaの群から選ばれる1種以上の元素、TはFeおよびCoから選ばれる1種以上の元素、 $x$ 、 $u$ 、 $y$ 、 $z$ は原子%でそれぞれ  $0.2 \leq x \leq 0.95$ 、 $4 \leq u \leq 20$ 、 $0.5 \leq y \leq 20$ 、 $2 \leq z \leq 20$ を示す)にて表され、主相がTbCu<sub>7</sub>型六方晶の結晶構造を有し、かつ主相の単位胞の体積が  $0.270 \text{ nm}^3$  以下であることを特徴とする磁性材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁性材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、高性能希土類永久磁石としては、Sm-Co系磁石、Nd-Fe-B系磁石などが知られおり、量産化が進められている。これらの磁石には、FeまたはCoが多量に含まれ、飽和磁束密度の増大に寄与している。また、これらの磁石にはNd、Smなどの希土類元素が含まれており、希土類元素は結晶場中における4f電子の挙動に由来する非常に大きな磁気異方性をもたらす。これにより保磁力の増大化が図られ、高性能の磁石が実現されている。のような高性能磁石は、主としてスピーカ、モータ、計測器などの電気機器に使用されている。

【0003】最近、永久磁石のさらなる高性能化のために、磁石素材中における主相の結晶格子間にN、C、P等の侵入型元素を導入することにより、主相のキュリー温度、飽和磁束密度、磁気異方性が大きく改善されることがわかった。

【0004】しかしながら、従来の主相中に侵入型元素を導入した永久磁石においては、主相の温度安定性が低いという問題があった。例えば、 $R_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物は6

00℃より $\alpha\text{-Fe}$ と希土類窒化物(RN)への分解が始まる。また、ThMn<sub>12</sub>構造を持つ $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}_1$ 窒化物では500℃で分解する。その結果、前記分解温度以上に昇温してポットプレスを行ったり、焼結したりすることにより緻密な磁石素体を形成することができず、磁気特性を向上させることができないという問題があった。このように分解温度が低下する原因の一つは、次のような挙動によるものと考えられる。

【0005】前記侵入型元素を含有する化合物は、それらを含有しない場合に比較して結晶格子が拡大し、Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型結晶構造、Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>型結晶構造、ThMn<sub>12</sub>型結晶構造およびTbCu<sub>7</sub>型結晶構造における希土類元素-希土類元素、遷移金属-遷移金属、希土類元素-遷移金属等の原子間結合を弱める傾向にある。このため、前記各化合物の温度安定性が低下し、前述したように低温で分解してしまうものと考えられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ThMn<sub>12</sub>型正方晶またはTbCu<sub>7</sub>型六方晶の結晶構造を有する相を主相とし、組成中にH、N、C、Pのうちの1種以上を含有させることにより主相の磁気特性を向上させ、さらに主相の単位胞の体積を小さくすることにより主相の温度安定性が向上された磁性材料を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる磁性材料は、組成式  $(R_1)_x(R_2)_{1-x}$ 、 $A_vM_zT_{100-u-v-z}$  ( $R_1$ はPr、NdおよびSmの群から選ばれる1種以上の元素、 $R_2$ は希土類元素(Pr、Nd、Smを除く)、Y、ZrおよびHfの群から選ばれる1種以上の元素、AはH、N、CおよびPの群から選ばれる1種以上の元素、MはTi、V、Cr、Mn、Mo、W、Al、SiおよびGaの群から選ばれる1種以上の元素、TはFeおよびCoから選ばれる1種以上の元素、 $x$ 、 $u$ 、 $y$ 、 $z$ は原子%でそれぞれ  $0.2 \leq x \leq 0.95$ 、 $4 \leq u \leq 20$ 、 $0.5 \leq y \leq 20$ 、 $2 \leq z \leq 20$ を示す)にて表され、主相がThMn<sub>12</sub>型正方晶の結晶構造を有し、かつ主相の単位胞の体積が  $0.350 \text{ nm}^3$  以下であることを特徴とするものである。ここで、前記主相とは化合物中の各結晶相および非結晶相のうちで最大の体積占有率を有する相を意味するものである。以下、本発明の磁性材料を構成する各成分について詳細に説明する。

## (1) R1元素およびR2元素

【0008】R1としては、Pr、NdおよびSmの群から選ばれる1種以上の元素、R2としては希土類元素(Pr、Nd、Smを除く)、Y、ZrおよびHfの群から選ばれる1種以上の元素が使用される。

【0009】前記R1元素およびR2元素は、いずれも磁性材料に磁気異方性をもたらす、高い保磁力を付与す

るためにそれらの含量で4~20原子%の範囲で配合される。前記配合量を4原子%未満にすると多量の $\alpha$ -Feが生成して大きな保磁力が得られず、一方前記配合量が30原子%を越えると、飽和磁束密度とが著しく低下する。前記磁性材料の飽和磁束密度を増大させるためには前記R1元素が前記R1元素と前記R2元素の含量に対して20~95%占めることが必要である。

#### (2) A元素

【0010】A元素は、主としてThMn<sub>12</sub>型結晶構造のインタースティシャル位置に存在し、A元素を含まない場合と比較して結晶格子を拡大させたり、電子帯構造変化をさせることによりキュリー温度、飽和磁束密度、磁気異方性を向上させる働きを有する。前記A元素の配合量を0.5原子%未満にするとその配合効果を十分に達成できず、一方前記A元素が20原子%を越えるとThMn<sub>12</sub>相の生成が困難となる。

#### (3) M元素

【0011】M元素は、ThMn<sub>12</sub>型結晶構造を安定化するのに有効な元素である。前記M元素の配合量を2原子%未満にすると、 $\alpha$ -Fe等の磁気不純物相の生成が顕著になって磁気特性の劣化を招く。一方、前記M元素の配合量が20原子%を越えると飽和磁束密度の低下を招く。

#### (4) T元素

【0012】T元素は、Fe、Coから選ばれる1種以上のものであるが、T元素の一部をNi、Cu、Nb、Zn、Ge、In、PbおよびBiから選ばれる1種以上で置換することを許容する。ただし、これらの元素を多量に置換すると、磁束密度の低下を招くため、その置換量は原子%でT元素の20%以下にすることが望ましい。

【0013】前記ThMn<sub>12</sub>型正方晶の結晶構造の主相の単位胞の体積を限定した理由は、その体積が0.350nm<sup>3</sup>を越えると温度安定性の優れた磁性材料が得られなくなるからである。本発明に係わる磁性材料は、酸化物等の不可避的不純物を含有することを許容する。

【0014】本発明に係わる別の磁性材料は、組成式(R<sub>1</sub><sub>x</sub>R<sub>2</sub><sub>1-x</sub>)<sub>1-y</sub>M<sub>12-y-z</sub>T<sub>100-x-y-z</sub>(R<sub>1</sub>はPr、NdおよびSmの群から選ばれる1種以上の元素、R<sub>2</sub>は希土類元素(Pr、Nd、Smを除く)、Y、ZrおよびHfの群から選ばれる1種以上の元素、AはH、N、CおよびPの群から選ばれる1種以上の元素、MはTi、V、Cr、Mn、Mo、W、Al、SiおよびGaの群から選ばれる1種以上の元素、TはFeおよびCoから選ばれる1種以上の元素、x、y、zは原子%でそれぞれ0.2≤x≤0.95、4≤y≤20、0.5≤z≤20を示す)にて表され、主相がTbCu<sub>2</sub>型六方晶の結晶構造を有し、かつ主相の単位胞の体積が0.270nm<sup>3</sup>以下であることを特徴とするものである。以下、本発明に係わる別の磁

性材料を構成する各成分について詳細に説明する。

【0015】R1元素、R2元素およびT元素は、前述したのと同様な作用により配合される。A元素は、主としてTbCu<sub>2</sub>型六方晶の結晶構造のインタースティシャル位置に存在し、その配合量を限定したのは前述したのと同様な理由によるものである。M元素は、TbCu<sub>2</sub>型六方晶の結晶構造を安定化するのに有効な元素であり、その配合量を限定したのは前述したのと同様な理由によるものである。

【0016】前記TbCu<sub>2</sub>型六方晶の結晶構造の主相の単位胞の体積を限定した理由は、その体積が0.270nm<sup>3</sup>を越えると温度安定性の優れた磁性材料が得られなくなるからである。本発明に係わる別の磁性材料は、酸化物等の不可避的不純物を含有することを許容する。次に、本発明に係わる磁性材料の製造方法について説明する。

【0017】まず、所定量のR1、R2、A、M、T元素を含む合金粉末を調製する。この場合、原料粉末をアーク溶解または高周波溶解により溶解後、鑄造して所定組成の合金を調製し、得られた合金を粉砕する。

【0018】また、合金粉末の別の調製方法としては、前記各元素の混合体に機械的エネルギーを付加して合金化させるメカニカルアロイイング法またはメカニカルグラインディング法を採用することができる。これらの方法は、R1、R2、A、M、T成分を含有する粉末の混合体を固相反応させて合金化する方法であり、固相反応を起こす具体的な方法としては、遊星ボールミル、回転式ボールミル、アトライタ、振動ボールミル、スクリー式ボールミル等に原料混合体を投入し、粉末粒子に機械的な衝撃を与える方法が採用される。これらの方法によれば、原料粉末が薄片状に粉砕され、その薄片が相互に面接触した部位で異種原子が相互に拡散することにより、原料混合体が均質に一体化される。上述した方法以外も、液体急冷法によって所定組成の合金粉末を調製することが可能である。このようにして得られた合金粉末に対して必要に応じて熱処理を施してThMn<sub>12</sub>相またはTbCu<sub>2</sub>相を主相とする合金粉末を調製する。

【0019】これまでの実験によると、前記アーク溶解または高周波溶解により溶解して得られる上述した合金において、T元素としてTi、Mo、Wの1種以上を選んだ場合、T元素を7原子%以上含有すると、ThMn<sub>12</sub>相が主相となり、7原子%未満含有すると、TbCu<sub>2</sub>相が主相となる。また、T元素としてTi、Mo、W以外の1種以上を選んだ場合、T元素を10原子%以上含有すると、ThMn<sub>12</sub>相が主相となり、10原子%未満含有すると、TbCu<sub>2</sub>相が主相となる。

【0020】また、液体急冷法により調製した合金粉末は、その冷却速度や組成によってThMn<sub>12</sub>相が主相となる場合とTbCu<sub>2</sub>相が主相となる場合とがある。例えば、合金中にSiを15原子%含有させた場合、冷却

速度が小さきときは $\text{ThMn}_{12}$ 相が主相となり、冷却速度が大きいときは $\text{TbCu}$ 相が主相となる。また、冷却速度を一定とした場合、 $\text{Si}$ を15原子%含有させた合金では $\text{ThMn}_{12}$ 相が主相となり、 $\text{Si}$ を8原子%含有させた合金では $\text{TbCu}$ 相が主相となる。

【0021】一方、前記各磁性材料の組成中、A元素として窒素を含有させる場合は、前記合金粉末を0.001~2気圧の窒素ガス雰囲気中で0.1~100時間、300~800℃の温度下で熱処理することが望ましい。

【0022】前記熱処理の雰囲気は、窒素ガス代えてアンモニア等の窒素化合物ガスを用いてもよい。前記窒素もしくは窒素化合物ガスまたはその混合ガスの分圧は、0.001~2気圧の範囲にすることが好ましい。また、前記窒化処理は次に説明する保磁力の改善のための熱処理の後に行うことが可能である。さらに、窒化処理においては窒素もしくは窒素化合物ガスの他に窒素を含まない別のガスを混合することが可能であるが、酸素を混合する場合には熱処理中の酸化物生成による磁気特性の劣化を避けるために、酸素分圧を0.02気圧以下にす

ることが望ましい。

【0023】また、前記合金粉末の調製過程においてR<sub>N</sub>等の窒素化合物を原料として用い、固相反応により調製することによってA元素として窒素を含有させることも可能である。得られたA元素として窒素を含有する合金粉末は、300~1000℃の不活性ガス雰囲気または真空中で0.1~100時間熱処理することにより保磁力を大幅に改善することが可能である。ただし、前述したように合金粉末を予め窒化するために熱処理を施す場合には前記保磁力が同様に改善される。また、次に述べ

るホットプレスや熱間塑性変形加工を行う場合にも、前記熱処理を省略することができる。次に、得られた合金粉末から永久磁石を製造する方法を説明する。

【0024】前記永久磁石は、前記合金粉末をホットプレスまたは熱間静水圧プレス(HIP)により高密度の成型体(圧粉体)として一体化することにより製造される。この際、前記成型体に磁場を印加して結晶方位を揃えることにより、高磁束密度を有する磁石を得ることが可能となる。また、ホットプレス、HIPの後300~700℃の温度下で加圧しながら塑性変形加工を行うことにより磁化容易軸への磁氣的配向を得ることができる。また、前記永久磁石は前記合金粉末を焼結することによっても製造される。

【0025】ボンド磁石は、前記合金粉末をエポキシ樹脂、ナイロン系などの樹脂と混合した後、成形する方法が採用される。成形法としては、樹脂がエポキシ樹脂系熱硬化性樹脂である場合には、圧縮成形の後に100~200℃の温度でキュア処理を施し、ナイロン系の熱可塑性樹脂の場合には、射出成形を用いればよい。この他、低融点金属または低融点合金をバインダとしてメタ

ルボンド磁石を製造することも可能である。

【0026】

【作用】従来、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶構造、 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型結晶構造、 $\text{ThMn}_{12}$ 型結晶構造および $\text{TbCu}$ 型結晶構造を有する相を主相とする化合物に窒素等の侵入型元素を導入すると、導入前に比較して結晶格子が拡大し、磁性原子間の距離の増大や電子帯構造変化等によって磁氣的相互作用が強められることが知られている。また、侵入型元素の導入によって、希土類の4f電子軌道の形状が変化し、そのため希土類元素を適当に選ぶことによって磁気異方性の増大が得られることが知られている。しかしながら、これまでに知られている侵入型元素含有 $\text{ThMn}_{12}$ 相、 $\text{TbCu}$ 相は、高温にすると前記相が分解し、 $\alpha\text{-Fe}$ を大量に析出し、磁気特性が著しく劣化する。前記分解が開始する温度は、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 相窒化物を例に挙げると、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物で約500℃、 $\text{ThMn}_{12}$ 相窒化物の場合、 $\text{RFe}_{17}\text{Ti}$ 窒化物(R:Pr, Nd, Sm)で約450℃、 $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$ で550℃である。このような分解の原因の一つとして、侵入型元素含有化合物が持つ大きな格子定数が

あげられる。希土類遷移金属化合物は、元来、希土類元素-希土類元素、遷移金属-遷移金属、希土類元素-遷移金属等の原子間結合にそれぞれ最適距離が存在し、結晶全体でのエネルギー的バランスの上で安定構造を実現している。これに対し、侵入型元素を含有する化合物の場合には、例えば結晶相を有する化合物に窒化処理を施すと、窒素原子が同結晶構造のネットワーク形成に部分的に寄与するが、同時に希土類元素-希土類元素、遷移金属-遷移金属、希土類元素-遷移金属等の原子間距離を拡大させ、それに伴うエネルギー損が生じる。その結果、窒化物の温度安定性が窒化前に比較して著しく劣化するということが起こる。

【0027】このような問題を回避するには、侵入型元素を含有してもなお格子定数の小さい、つまり結晶の単位胞の体積ができるだけ小さい化合物が有効である。一般に、希土類遷移金属化合物において、ランタノイド収縮により重希土類化合物の方が軽希土類化合物よりも小さい格子定数を有することが知られている。しかしながら、重希土類化合物において、希土類の磁気モーメントと遷移金属の磁気モーメントが反強磁性結晶結合するため、化合物の飽和磁束密度が小さくなってしまい不利である。

【0028】このようなことから、本発明者らは $\text{ThMn}_{12}$ 型および $\text{TbCu}$ 型の結晶構造を有する相を主相とする化合物において、その希土類サイトの一部を軽希土類元素であるPr, Nd, Smの1種以上、残部を他の希土類元素、Y, ZrおよびHfから選ばれる1種以上とすることによって、前記各相における磁気特性を損なうことなく格子定数を広い範囲で制御し得ることを究明した。その結果、侵入型元素を含有してもなお格子定

数の小さい、つまり結晶の単位胞の体積ができるだけ小さい化合物を実現することができる。

【0029】前記結晶の単位胞の体積と侵入型元素含有化合物の分解開始温度の関係を図1、図2に示す。これらの図1、図2から明らかなように侵入型元素含有化合物においてThMn<sub>12</sub>相を主相とする場合にはその単位胞が0.350nm以下、TbCu<sub>7</sub>相を主相とする場合にはその単位胞が0.270nm以下であるとき、同化合物が優れた温度安定性を有することがわかる。

【0030】以上のような本発明に係わる磁性材料は、従来のThMn<sub>12</sub>相またはTbCu<sub>7</sub>相を主相とし、侵入型元素を含有する化合物と同様な優れた磁気特性を有すると共に、優れた温度安定性を有する。したがって、前記温度安定性の改善により侵入型元素を含有する化合物を容易に合成でき、さらに高温でのホットプレスを行うことが可能になるため、より緻密化された磁気特性の優れた永久磁石を得ることができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1～5

【0032】まず、高純度のPr、Nb、Sm、Tb、Dy、Er、Zr、Hf、Ti、V、Cr、Mo、Si、W、C、Fe、Coの粉末を所定量調合し、Ar雰囲気中でアーク溶解した後、鑄型に注入して各インゴットを調製した。つづいて、各インゴットを乳鉢を用いて平均粒径50～100μmに粉碎した後、エタノール中でボールミルにて粉碎した。ひきつづき、これら粉末を成形金型に充填し、1気圧のArガス雰囲気中、250℃の温度下で2時間活性化した後、1気圧の窒素ガス雰囲気中、500～700℃の温度下で4時間熱処理を施した。前記熱処理後の各試料の組成および窒素ガス雰囲気中の熱処理温度を下記表1に示す。

【0033】実施例1～5により得られた各試料の結晶構造をX線回折法により測定した。その結果、実施例1～5の試料はいずれもThMn<sub>12</sub>型結晶構造が主相であることを確認した。また、前記ThMn<sub>12</sub>相の単位胞の体積を測定した結果を下記表1に併記した。

【0034】

【表1】

実施例	組成 (bal は残部を示す)	窒素雰囲気 熱処理温度 (℃)	左記熱処理温度後の 主相 (ThMn <sub>12</sub> 相) の単位胞体積 (nm <sup>3</sup> )
1	Pr <sub>3</sub> Nd <sub>1</sub> Er <sub>1</sub> Zr <sub>3</sub> Ti <sub>6</sub> Si <sub>8</sub> N <sub>6</sub> Fe <sub>8</sub> bal	625	0.342
2	Nd <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> Dy <sub>1</sub> Zr <sub>5</sub> V <sub>7</sub> W <sub>7</sub> N <sub>8</sub> Fe <sub>8</sub> bal	605	0.347
3	Nd <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> Hf <sub>1</sub> Cr <sub>1</sub> Si <sub>13</sub> C <sub>1</sub> N <sub>5</sub> Fe <sub>8</sub> bal	635	0.335
4	Pr <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> Tb <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> N <sub>4</sub> Co <sub>8</sub> Fe <sub>8</sub> bal	620	0.332
5	Nd <sub>4</sub> Sm <sub>1</sub> Zr <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> Si <sub>10</sub> Mo <sub>3</sub> N <sub>6</sub> Fe <sub>8</sub> bal	615	0.340

【0035】また、実施例1～5の各試料をZn粉末をバインダとして磁場中で成形した後、300～600℃で熱処理して5種の永久磁石をそれぞれ製造した。これら磁石の保磁力および残留磁束密度を測定した。その結果、いずれの磁石も保磁力が4000～6000 Oe、残留磁束密度が0.4～0.5Tと優れた磁気特性を有することが確認された。

実施例6～10

【0036】まず、平均粒径が0.5mmのPr、Nd、Sm、Tb、Dy、Zr、Hfの粉末、平均粒径が5～40μmのFe、Co、Si、V、Ti、Mo、Mn、Alの粉末を所定量調合し、その混合物をボールミルに投入し、Ar雰囲気中で65時間粉碎混合処理して

各原料粉末をメカニカルアロイングによって合金化した。つづいて、各合金粉末を1気圧の窒素ガス雰囲気中、組成により500～600℃の温度下で2時間熱処理を施した。メカニカルアロイングによって得られた各合金粉末の組成および窒素ガス雰囲気中での熱処理温度を下記表2に示す。

【0037】実施例6～10により得られた各試料の結晶構造をX線回折法により測定した。その結果、実施例6～10の試料はいずれもTbCu<sub>7</sub>型結晶構造が主相であることを確認した。また、前記TbCu<sub>7</sub>相の単位胞の体積を測定した結果を下記表2に併記した。

【0038】

【表2】

実施例	組成 (bal は残部を示す)	窒素雰囲気 熱処理温度 (℃)	左記熱処理温度後の 主相 (TbCu <sub>7</sub> 相) の単位胞体積 (nm <sup>3</sup> )
6	Pr <sub>3</sub> Nd <sub>4</sub> Tb <sub>1</sub> Zr <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> V <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Fe <sub>21</sub>	620	0.225
7	Nd <sub>4</sub> Dy <sub>1</sub> Zr <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>7</sub> Fe <sub>21</sub>	625	0.260
8	Pr <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> Zr <sub>5</sub> V <sub>8</sub> Al <sub>7</sub> N <sub>8</sub> Co <sub>7</sub> Fe <sub>21</sub>	605	0.267
9	Nd <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> Hf <sub>1</sub> Mn <sub>1</sub> Si <sub>8</sub> N <sub>8</sub> Co <sub>8</sub> Fe <sub>21</sub>	630	0.250
10	Nd <sub>5</sub> Sm <sub>1</sub> Zr <sub>3</sub> Si <sub>9</sub> N <sub>7</sub> Co <sub>7</sub> Fe <sub>21</sub>	624	0.253

【0039】また、実施例5～10の各試料にエポキシ樹脂をそれぞれ2重量%添加して混合した後、圧力8ton/cm<sup>2</sup>の条件で圧縮成形し、150℃で2.5時間キュア処理を施すことにより5種のボンド磁石をそれぞれ製造した。これらのボンド磁石の保磁力および残留磁束密度を測定した。その結果、いずれの磁石も保磁力が4000～6000 Oe、残留磁束密度が0.4～0.5 Tと優れた磁気特性を有することが確認された。比較例1、2

【0040】まず、高純度のNb、Sm、Ti、V、Fe、Coの粉末を所定の割合で調合し、Ar雰囲気中でアーク溶解した後、鋳型に注入して各インゴットを調製した。つづいて、各インゴットを実施例1～5と同様に粉砕した後、窒素ガス雰囲気中、下記表3に示す温度で2時間熱処理を行った。得られた各インゴットの組成を下記表3に示す。

【0041】得られた比較例1、2の各試料の結晶構造をX線回折法により測定した。その結果、比較例1、2の試料はいずれもThMn<sub>12</sub>型結晶構造が主相であることを確認した。また、前記ThMn<sub>12</sub>相の単位胞の体積を測定した結果を下記表3に併記した。

表3

比較例	組成 (bal は残部を示す)	窒素雰囲気 熱処理温度 (°C)	左記熱処理温度後の 主相 (ThMn <sub>12</sub> 相) の単位胞体積 (nm <sup>3</sup> )
1	Nd, Ti, Co, N, Fe bal	480	0.368
2	Sm, V, N, Fe bal	495	0.359

【0042】また、比較例1、2の各試料を窒素雰囲気中、600℃で、2時間熱処理を行った。その結果、主相が希土類窒化物と $\alpha$ -Feに分解し、大量の $\alpha$ -Feが析出した。このため、磁気特性が著しく劣化した。

【0043】さらに、比較例1、2の各試料をAr雰囲気中、600℃で2時間熱処理を行った。その結果、前記窒素雰囲気中の熱処理と同様に分解して大量の $\alpha$ -Feが析出した。

【0044】このように比較例1、2の各試料の温度安定性が劣るのは、前記表3に示したようにThMn<sub>12</sub>型結晶構造の単位胞の体積が大きく、窒化物の結晶格子間結合力が小さいことに起因しているものである。

【0045】

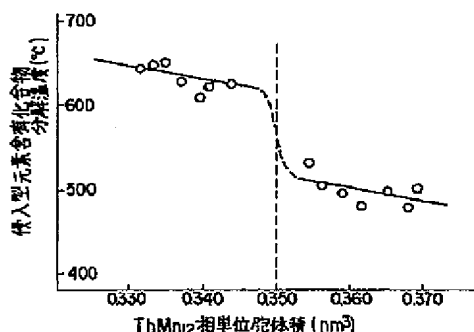
\*【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば侵入型元素を含有することによって、優れて磁気特性を有すると共に、侵入型元素を含有してもなお格子定数の小さい、つまり結晶の単位胞の体積を小さくすることにより温度安定性を高めることができ、ひいてはホットプレスなどの加工が施される永久磁石の素材等に有効な磁性材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ThMn<sub>12</sub>相の単位胞の体積と侵入型元素含有化合物の分解開始温度の関係を示す特性図。

【図2】TbCu<sub>7</sub>相の単位胞の体積と侵入型元素含有化合物の分解開始温度の関係を示す特性図。

【図1】



【図2】

